Über die Bestandteile
des
Samens von Maesa picta.

Ein Beitrag
zur chemischen Kenntnis der Primulaceen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
einer
hohen philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen
vorgelegt
von

Oscar Habermann
aus Mühlhausen in Thüringen.

ERLANGEN.
K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1894.

Die einzelnen Arten der Primulaceen sind in chemischer Hinsicht noch wenig erforscht. Die interessanten Resultate, welche dem Gebiete der organischen Chemie angehören, fallen meist in das vergangene Jahrzehnt und haben sich einen bleibenden Platz in der einschlägigen Litteratur erworben, während ein „unerwartetes, höchst interessantes Resultat“ aus dem Jahre 1857 „Die Entdeckung der Borsäure im Maesa picta-Samen“ nicht geringes Aufsehen und nicht geringen Zweifel errregen musste.

Hatte doch der Pflanzenphysiologe in jener Zeit bereits erkannt, dass die Anzahl der Mineralbestandteile, die die Pflanze imstande ist aufzunehmen, eine relativ beschränkte ist, und hat doch der Forscher der Jetztzeit auf Grund zahlloser, seit jener Entdeckung bekannter Aschenanalysen, die Dank der Errungenschaften der Chemie und Physik genauer und leichter geführt werden können, noch mehr das Recht, der alten, erwähnten Behauptung immer noch das Wort zu reden, und die Fähigkeit der Pflanze, Borsäure aufzunehmen (zumal 0,35 % der Asche) stark anzuzweifeln.

Dreissig Jahre nach dieser Entdeckung — durch Dr. Wittstein — will allerdings wieder einmal der amerikanische Chemiker Crampton[1]) bei verschiedenen Weinsorten aus den verschiedensten Gegenden der Vereinigten Staaten, und zwar bei 34 von 36 ihm gerade zu Gebote

1) Berliner Berichte 1889, S. 1072.

stehenden Untersuchungsobjekten, deutlich Borsäure-Reaktionen wahrgenommen haben. Weiter trifft er in den Aschen verschiedener Teile des Pfirsichbaumes Borsäure an und gedenkt in nächster Zeit quantitative Bestimmungen der Borsäure bringen zu können.

Die neueste Litteratur liefert aber seit den letzten 3 Jahren der Veröffentlichung noch keine Beiträge, die für die erwähnten Resultate sprechen könnten.

Im Gegenteil bekommt Baumann[1]) bei Bodenproben, die von einem Weindistrikt Californiens gewonnen sind, gar keine Borsäurereaktion. — Es war derselbe Boden, aus dessen Erzeugnissen Crampton Borsäure herausanalysiert hat.

Eine dankbare Aufgabe ist es immerhin, solche Versuchsobjekte, die auf dem nämlichen Boden und unter denselben Temperaturverhältnissen ihren Organismus aufgebaut haben, einer sorgfältigen Prüfung auf Borsäure zu unterziehen.

Sie kann zwar niemals imstande sein, eine frühere Analyse abfällig zu kritisieren, da man ja stets die Frage der speziellen Bodenverhältnisse als berechtigten Einwand entgegenbringen kann, indessen erreicht sie wenigstens den Zweck — ist das Ergebnis ein negatives —, der alten auf vielfache Erfahrung gegründeten Behauptung, die sich noch nicht mit den Borsäure-Resultaten vereinbaren kann, eine wenn auch noch so schwache Stütze zu bieten.

Ich war, Dank der Güte meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Hilger, in der angenehmen Lage, ein solch' interessantes Objekt, den Samen der abessynischen Maesa picta-Pflanze, einer erneuten Untersuchung in dieser Hinsicht unterwerfen zu können, und gebe das

---

1) Landwirtschaftliche Versuchsstation 33, 87.

Resultat derselben im zweiten Hauptteile meiner Abhandlung wieder.

Bevor ich die Resultate meiner Untersuchungen mitteile, lasse ich zuerst eine Übersicht über die über die Bestandteile der Primulaceen bekannt gewordenen Arbeiten folgen.

Die Knollen des Alpenveilchens, Cyclamen europaeum, sind wohl am meisten untersucht worden. Aus ihnen stellte Saladin zuerst das Glycosid Cyclamin her und bezeichnete es als Arthanidin. Rein — als weisses, krystallinisches Pulver — gewannen es Hilger und Mutschler aus demselben Ausgangsmaterial und zeigten, dass das von Hünefeld aus den Wurzeln der Primula veris gewonnene Primulin (s. u.) nichts anderes als das Glycosid Cyclamin war.

Einen neuen Zucker der Gruppe $C_{11}H_{22}O_{11}$ hat Michand[1]) seiner Arbeit über die Cyclamen-Knollen zu verdanken.

Er hat ihn Cyclamose genannt, welche übrigens im Gegensatz zu den anderen Zuckerarten linksdrehend ist, und Fehling'sche Lösung reduziert.

In dem wässerigen Extrakt der Primula veris-Wurzeln entdeckte Hünefeld nach dem Auskochen des Extraktes mit starkem Alkohol und Fällung mit Bleiessig, schliesslich im Filtrat sein Primulin (in Nadeln anschiessende farblose Masse), welche weder Geruch noch Geschmack zeigte, in Alkohol, Äther unlöslich war. Ich habe bereits darauf hingewiesen, dass es mit dem von Hilger und Mutschler dargestellten Cyclamin identisch war.

Zu einem sehr interessanten Resultate führten ferner Arbeiten[2]) Hilger's und Mutschler's, indem sie eben-

1) Jahresbericht-Beckurts, 1886, S. 81.

2) Annal. Chem. Pharm. 188, 222.

falls von den Wurzeln der Primula veris ausgingen: Das Destillat dieser Wurzeln scheidet nach längerem Stehen reichlich kleine Mengen Kryställchen — den Primulacampher $C_{22}H_{24}O_{10}$ — ab, die aus Äther oder Benzol umkrystallisiert werden. Die wässerige Lösung, welche nur wenig des Camphers enthält, nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid tief violette Färbung an. Schmelzpunkt 49. In Alkohol, Äther ist er reichlicher löslich.

Mit Kalilauge gekocht, erhält man salicylsaures Kalium; durch Chromsäure oxydiert, liefert er ebenfalls Salicylsäure und ausserdem Kohlensäure.

Aus dem trüben, wässerigen Destillat frischer, im Frühjahr gesammelter Wurzeln von Primula auricula, scheidet sich nach Hünefeld[1]) eine weisse, krystallinische Masse ab, die stark und angenehm riecht, in alkoholischer Lösung sich mit Eisenchlorid rot färbt.

Vermutlich ist dieser Aurikelcampher die gleiche Substanz wie Hilger-Mutschler's Primulacampher.

Ein erwähnenswertes Resultat erzielte ferner W. Skey aus dem Samen von Corynocarpus laevigata, nämlich einen Bitterstoff Karokin, indem die Kerne mit kaltem Wasser vollkommen extrahiert wurden. Der wässerige Auszug wurde von Albuminaten mittels Essigsäure befreit und hierauf mit Tierkohle bis zum Verschwinden des bitteren Geschmackes digeriert. Die Tierkohle giebt an Alkohol den Bitterstoff ab, der sich in weissen, sternförmig gruppierten Nadeln abscheidet.

Den Farbstoff von Primula farinosa[2]) empfiehlt von Lepel als Reagenz auf Magnesium-Salze.

Die Litteratur über die Mineralbestandteile einzelner Primulaceen-Arten erfuhr keine zahlreiche Bereicherung:

---

1) Journ. pract. Chemie 7, 61 und 16, 111.

2) Berliner Berichte 1880 S. 776.

Die Gattung Hottonia ist ausgezeichnet durch einen sehr grossen Kieselsäuregehalt (18,6 % SiO_2 der Asche).

Ein um so merkwürdigeres Resultat wurde ihr aber, wie schon oben erwähnt, zu Teil, nämlich die Entdeckung der Borsäure in der Asche des Maesa picta-Samens.

Im Jahre 1857 veröffentlichten die Annalen der Chemie und Pharmacie unter dem Titel: „Entdeckung der Borsäure im Pflanzenreiche" eine Arbeit des Dr. Wittstein. Das interessante Ergebnis fand sofort eine weitere Verbreitung in der Borsäurelitteratur und allen einschlägigen Pflanzenchemie-Büchern.

Dr. Wittstein und Apoiger teilen an dieser Stelle mit:

„Bei der chemischen Analyse des neuen abessynischen Bandwurmmittels Saoria (des Samens der Maesa picta), womit der Eine von uns beschäftigt ist, und die er später veröffentlichen wird, erhielt derselbe auf einem ziemlich umständlichen Wege unter anderem eine kaum 10 Gran betragende, krystallinische Masse, welche von der anhängenden Extraktsubstanz nicht ganz zu befreien war.

Um die Natur dieser Krystallmasse zu ermitteln, stellten wir gemeinschaftlich eine Anzahl von Versuchen an, und gelangten dabei zu ganz unerwarteten, jedenfalls aber höchst interessanten Resultaten.

Die Masse war gelb, von aromatischem Geruch und schwach bitterlichem, schärflichem Geschmacke, aber diese Merkmale gehörten, wie sich später erwies, nicht den Krystallen selbst, sondern nur dem sie umgebenden Extrakte an. Unter der Loupe erschienen die Krystalle als farblose, stecknadelkopf- bis linsengrosse Gruppen.

Auf Platinblech erhitzt blähete sich die Krystallmasse bedeutend auf, unter Verbreitung saurer, brenz-

licher, später fast harnartig riechender Dämpfe, und hinterliess eine kohlige blasige Masse, welche bei stärkerem Erhitzen mit Hülfe der Lötrohrflamme sich unter Schmelzen zusammenzog und ein Kügelchen bildete, das nach dem Erkalten weiss, porzellanartig erschien, aber noch kohlige Teile eingemengt enthielt. Da das vollständige Verbrennen dieser Kohle nur langsam von Statten ging, so wurde das Kügelchen in einem Mörser mit Wasser zerrieben, worin es sich bis auf die Kohle vollständig löste.

Die filtrierte Lösung war farblos, färbte das Lacmuspapier lebhaft weinrot, das Curcumapapier dagegen nach und nach braun-orangerot. Schon beim Blasen mit dem Lötrohr hatte sich die Abwesenheit des Natrons erwiesen. Mittelst Weinsäure konnte auch kein Kali gefunden werden. Salpetersaurer Baryt erzeugte keine Trübung; als nun aber salpetersaures Silberoxyd hinzukam, entstand eine weisse Trübung.

Salpetersäure und molybdänsaures Ammoniak erteilte der Lösung beim Erhitzen eine lichtcitronengelbe Farbe.

Ammoniak rief in der Lösung einige kaum bemerkbare Flocken hervor, ein dann erfolgender Zusatz von oxalsaurem Ammon verursachte sofort eine deutlich weisse Trübung. Der Rest der Lösung wurde in einem Porzellantiegelchen eingetrocknet, der höchst geringe weissliche Rückstand mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angerührt, starker Alkohol hinzugefügt und dieser angezündet. Die Flamme zeigte sofort, und noch mehr beim Umrühren mit einem Glasstabe, eine schöne grüne Färbung. Hiernach enthielt die Krystallmasse: Chlor, Phosphorsäure, Kalk und Borsäure.

Wir glaubten jedoch hinsichtlich der Borsäure uns mit Vorstehendem noch nicht begnügen zu dürfen,

sondern äscherten eine Anzahl rein ausgelesener Saoriasamen in einer Porzellanschale ein und prüften auch diese Asche auf Borsäure. Der wässerige Auszug wurde mit Schwefelsäure übersättigt, eingedampft, mit Alkohol versetzt und derselbe angezündet: eine grüne Färbung der Flamme war nur auf Momente wahrnehmbar, woran offenbar die Gegenwart von Natronsatz Schuld trug etc.

Es ist dies, schliesst er, so viel wir wissen, das erste Beispiel der Auffindung der Borsäure im Pflanzenreiche, und man hat nun bei Analysen von Pflanzen und Pflanzenaschen auf dieselbe Rücksicht zu nehmen."

Trotzdem nun schon im Jahre 1857 allen Fachleuten bekannt war, dass man bei einer Aschenanalyse nur auf Kalk, Magnesium, Natrium, Kalium, Eisen, Mangan, auf Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Kieselsäure, in ganz seltenen Fällen auf Kupfer [1]) und Zink [2]) Rücksicht zu nehmen hat, hat man dieser interessanten Primulacee aus Abessynien bis auf die Jetztzeit keine Beachtung geschenkt; im Gegenteil, man hat der exotischen Pflanze ohne analytische Begründung noch eine andere interessante Eigenschaft angedichtet, nämlich die Fähigkeit, Barytsalze aus dem Boden aufzunehmen.

Im selbigen Jahre hat fernerhin Apoiger den Samen der Maesa picta einer eingehenden Untersuchung [3]) unterworfen, deren Resultate ich auch hier wieder geben zu müssen glaube: Er fand darin als in Äther, Alkohol und Wasser lösliche Bestandteile, wachsartige Substanz, Weichharz, fettes Öl, kratzenden Stoff, Gummi, Pectin, Albumin,

---

1) Jahresbericht der Chemie 1847, 49.

2) Poggendorff, Annalen 92, S. 175.

3) Jahresbericht 1857 S. 330.

Zucker, eisengrünende Gerbsäure, Milchsäure, Traubensäure etc.

Der bei 100° C. getrocknete Same gab 7,76% Asche; worin:

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3
27,84;	9,04;	8,76;	7,47;	0,98;
FeO	MnO	Cl	SO_3	PO_5
1,69;	Spur;	9,00;	3,73;	9,93;
SiO_3	CO_2	BO_3		
6,09;	15,17;	0,30.		

Durch meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, wurde ich nun veranlasst, dieser interessanten Frage durch eine Aschenanalyse eines vorliegenden, aus Abessinien stammenden Maesa picta-Samens nahe zu treten, gleichzeitig auch, um durch dieses Resultat und durch die Untersuchung der Fette und des Farbstoffes einen Beitrag zur chemischen Kenntnis der Primulaceen zu liefern.

Das Material bestand aus sorgfältig ausgelesenen reifen, kugeligen Kapselfrüchtchen, mit Poren an den Seiten, durch die die Samenkörner ausgestreut werden.

Nach dem Zerkleinern der Kapselfrüchtchen wurde ein Teil derselben in Soxhlet'schen Extraktionsapparaten mit Petroleumäther mehrere Stunden extrahiert. Neben reichlicher Fettsubstanz, die sich ja vorzugsweise in dem Samen der Pflanze ablagert, wurde gleichzeitig der Farbstoff mitgelöst, der die ganze Lösung orangerot färbte, und sich beim Erkalten der Lösung samt den Fetten ein einheitliches Ganze bildend, abschied.

Es wurden nun mit einem Teile der Petroleumäther-Lösung folgende Versuche zur Trennung der Fette und des Farbstoffes angestellt. Nach dem Verdunstenlassen des Petroleumäthers wurde der rötlich gefärbte Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt: In der Wärme gingen

Farbstoff und Fette zusammen in Lösung; beim Erkalten schied sich ein dunkelrot gefärbtes Fettgemenge ab; das Filtrat war noch dunkler, fast braun gefärbt.

Es wurden nun in der Folge Äther, Chloroform, Benzol als Lösungsmittel angewendet; eine Trennung konnte nicht herbeigeführt werden.

Auch die Versuche, mit Tierkohle zu entfärben, waren resultatlos.

Eine Methode, durch Anwendung gleicher Volumina Alkohol und Wasser bei einer Temperatur von 30° C. eine Trennung zu erreichen, schien von Erfolg, indem die schmelzenden Fette sich nach und nach in dem verdünnten farblosen Alkohol lösten.

Da die Resultate der Vorarbeiten durch den Farbstoff wenig oder gar nicht beeinflusst werden konnten, sah ich vorläufig von dieser Trennung ab, hauptsächlich weil das angewandte Verfahren sehr umständlich erschien, und ging zur Entscheidung der Frage über, ob neben Glycerinestem weitere Bestandteile vorhanden sind.

Ein grösserer Teil der gefärbten Fettsubstanz wurde mit Ätznatron, das behufs schnellerer Verseifung in Alkohol gelöst war, durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift. Hierbei konnte die interessante Beobachtung gemacht werden, dass bei Anwesenheit einer kleinen Menge überschüssiger Natronlauge die gelb gefärbte Lösung sofort eine schön tiefviolette Färbung annahm. Nach dem Eindampfen der Seifenlösung auf dem Wasserbade und Verdunstenlassen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei beim Stehenlassen im Glascylinder eine Ausscheidung etwaiger unverseifbarer Substanz nicht zu bemerken war.

Zu einem zweiten Versuche wurde die feste Seife durch längeres Trocknen auf dem Wasserbade und zuletzt im Wassertrockenschranke vollkommen zur Trockne ge-

bracht, in ein feines Pulver verwandelt und mit Petroleumäther am Rückflusskühler extrahiert. Das Filtrat hinterliess nach dem Verdunstenlassen zwar eine minimale Menge bräunlich schmutziger Substanz, die aber in heissem Wasser sofort löslich war.

Durch diesen Versuch war also wiederum die Abwesenheit von Cholesterin etc. erwiesen.

Zur weiteren Orientierung wurde fernerhin ein Teil des Fettes durch Natronlauge in der angegebenen Weise verseift. Die so erhaltene Seifenlösung wurde mit heissem Wasser versetzt, und die filtrierte Lösung mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, und so eine Abscheidung der Fettsäuren, die durch den Farbstoff ebenfalls gelblich rot gefärbt erschienen, bewirkt. Nach dem Dekantieren der glycerinhaltigen Flüssigkeit wurden die Fettsäuren noch vollkommen mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit der abgegossenen Glycerinlösung vereint, durch kohlensaures Natrium neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit einem Gemenge Alkohol-Äther (aus 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther bestehend) behandelt. Der Ätheralkohol nahm das Glycerin nebst geringen Spuren Natriumsulfat auf und hinterliess nach dem Verdunsten einen Rückstand, welcher mit Sicherheit als Glycerin bestimmt werden konnte, — ölige Flüssigkeit mit süssem Geschmacke.

Beim Erhitzen mit Natriummonosulfat im Glührörchen konnte das gebildete Acroleïn deutlich durch den Geruch wahrgenommen werden.

Die Bestimmung der freien Fettsäuren geschah nach der Methode von Mayer unter Anwendung der Tüpfelmethode mit frisch bereiteten, zuverlässigen Lacmuspapier. — Bei zweimaliger Titration ergab sich als Säurezahl — auf 1 Gramm Fettsubstanz bezogen — 0,25 cc $^1/_{10}$ Normalkalilauge. Aus dieser Bestimmung ist zu er-

sehen, dass in vorliegender Fettsubstanz nur sehr wenig freie Fettsäuren enthalten sind.

Die Köttsdorffer'sche Verseifungszahl zu ermitteln war durch die Gegenwart des gleichzeitig als Indicator dienenden Farbstoffes wesentlich erleichtert; trotzdem wurde die Tüpfelmethode als massgebend beibehalten:

In einem weithalsigen, kleinen Kolben wurden 0,9010 gr Fettsubstanz abgewogen. Von der alkoholischen Kalilauge, die ich mir, um sie ungefähr $^1/_2$ normal zu haben, durch Auflösen von 3 gr reinsten Kalihydrats in 100 cc absolutem Alkohol hergestellt hatte, liess ich 24 cc durch die Pipette in den Kolben fliessen. Das Kölbchen wurde mit einem kleinen Trichter bedeckt und unter öfterem Umschwanken auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt; nach Verlauf einer Viertelstunde wurde mit einer $^1/_2$ Normalsalzsäure zurücktitriert, wobei zur Neutralisation der unverseiften Kalilauge 2,3 cc derselben verbraucht wurden.

Nach Einstellung des Titers der Kalilauge konnte die Köttsdorffer'sche Verseifungszahl festgestellt werden:

= 71,5 mg KOH.

Ein zweiter in derselben Weise angestellter Versuch ergab als Verseifungszahl = 71,7 mg KOH.

Die verhältnismässig niedrige Verseifungszahl hat natürlich in der Anwesenheit des Farbstoffes ihren Grund. Seine interessante Eigenschaft, durch Alkalien eine dunkelviolette Färbung anzunehmen, die dann durch Neutralisation durch Säuren scharf in die frühere, hellgelb gefärbte umschlug, veranlasste mich, ihn bei zwei genau eingestellten Normal-Lösungen als Indicator zu versuchen:

1 cc seiner alkoholischen Lösung rief in 10 cc Normalkalilauge die bekannte, dunkelviolette Färbung hervor; auf Zusatz von genau 10 cc Normalsalzsäure trat der erwähnte Umschlag in hellgelb scharf ein.

Trennung des Farbstoffes von den Fettsäuren; Nachweis der festen Fettsäuren neben der Ölsäuregruppe.

Der Rest des vorliegenden Materiales wurde, um zunächst eine Trennung des Farbstoffes von den Fettsäuren zu erzielen, mit alkoholischer Natronlauge verseift; die vom Alkohol befreite Seife in Wasser gelöst und in dieser Lösung mit neutralem essigsauren Blei gefällt. Zugleich wurde der in der Seife enthaltene Farbstoff mit niedergerissen.

Die so erhaltenen abfiltrierten Bleisalze der Fettsäuren wurden nun, um überschüssiges essigsaures Blei zu entfernen, mit Wasser solange erhitzt, bis sie vollkommen zusammengeschmolzen waren. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis das ablaufende Waschwasser, welches immer bequem abgegossen werden konnte, nicht mehr bleihaltig war.

Die Bleiseife wurde nun gut getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben, in einen verschliessbaren Glaszylinder gebracht und mit Äther geschüttelt. Nach dem Absetzen der Bleiseife konnte die dunkelgelb gefärbte ölsaure, Blei enthaltende Ätherschicht mit einer Pipette leicht abgehoben werden. Das Ausschütten mit Äther wurde nun so lange fortgesetzt, bis derselbe nicht mehr gefärbt erschien. — Aus den vereinzelten, ätherischen Auszügen musste nun die Ölsäure frei gemacht werden. Dies geschah mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Durch das gebildete Bleisulfat wurde aber zugleich der Farbstoff mit niedergerissen; die ätherische Lösung war gelblich gefärbt und konnte durch Dekantieren und Filtrieren vom Bleisulfat und Farbstoff getrennt werden. Es war bei dieser Abscheidung der Ölsäure durch Schwefelsäure die Vorsichtsmassregel getroffen worden, Schwefelsäure nicht im Überschusse zuzugeben,

da die Anwesenheit derselben eine Molekularbestimmung der Fettsäuren durch essigsauren Baryt unmöglich macht. Ich benutzte hiebei die Reaktion des Methylviolett, bei Gegenwart einer Spur Mineralsäure eine grüne Färbung anzunehmen, und schied nicht alle Ölsäure aus dem ölsauren Blei ab.

Der Äther wurde nun zum grössten Teil abdestilliert und der Rest durch freiwilliges Verdunstenlassen beseitigt. Es hinterblieb eine fast farblose, ölige Flüssigkeit, die sofort in absolutem Alkohol gelöst wurde, und mit welcher Fällungen durch alkoholische, essigsaure Barytlösung angestellt wurden. — Die vorhandene Menge der Ölsäure schien zwei Fällungen zu gestatten.

Die voluminösen Niederschläge des ölsauren Baryts waren nach dem Auswaschen mit Alkohol und Wasser blendend weiss und konnten nach dem Trocknen, welches im evacuierten Exsiccator geschah, zu Barytbestimmungen verwendet werden.

1. Fällung:

0,1410 gr ölsaur. Baryts = 0,070 $BaSO_4$ = 19,57% Ba.

Berechnet für:

$$\left.\begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 \\ C_{18}H_{33}O_2 \end{matrix}\right\rangle Ba = 19{,}56 \text{ Ba.}$$

2. Fällung:

0,0557 gr ölsaur. Baryt = 0,0172 $BaSO_4$ = 19,73% Ba.

Berechnet für:

$$\left.\begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 \\ C_{18}H_{33}O_2 \end{matrix}\right\rangle Ba = 19{,}56\% \text{ Ba.}$$

Beide Niederschläge bestanden demnach aus reinem, ölsaurem Baryt.

Zum Nachweis der festen Fettsäuren wurden die im Glascylinder zurückgebliebenen fettsauren Bleiverbindungen nach dem Verdunsten des Äthers in Weingeist aufgenommen und in derselben Weise die Fettsäuren durch

Schwefelsäure nicht vollständig abgeschieden. Durch gebildetes schwefelsaures Blei wurde auch hier der Farbstoff mit niedergerissen und so eine farblose akoholische Fettsäurelösung erzielt, wovon ein Teil zum Versuch einer fraktionierten Krystallisation langsam konzentriert wurde.

Unterdessen nahm ich die Bleisulfatrückstände, die auch den Farbstoff enthalten mussten, in Arbeit. Zur vollkommenen Trennung der Fettsäuren, die noch als Bleiverbindungen einen kleinen Teil der Rückstände ausmachten, behandelte ich beide bei Gegenwart von Alkohol mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure. Die ausgeschiedenen Fettsäuren gingen in die alkoholische Lösung, während der Farbstoff mit dem Bleisulfat zurückblieb. Dieser Rückstand würde zuerst mit heissem, verdünnten Alkohol, dann mit Wasser so lange ausgewaschen, bis der letzte Tropfen des Filtrates keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr zeigte.

Durch absoluten Alkohol konnte schliesslich der Farbstoff von dem Bleisulfatniederschlage leicht getrennt werden; nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterblieb der Farbstoff als zähe, dunkelbraune Masse.

Bei dem nach und nach konzentrierten Teil der alkoholischen, die festen Fettsäuren enthaltenden Lösung konnte ein fraktioniertes Auskrystallisieren nicht beobachtet werden. Es wurde daher die gesammte alkoholische Lösung sofort einer fraktionierten Fällung mit alkoholischer essigsaurer Barytlösung unterworfen. Es waren hierbei zwei Fällungen möglich:

1. Fällung:

1) 0,0444 gr fettsaur. Baryts ergaben = 0,0158 gr $BaSO_4$
= 21,17% Ba

für $\begin{matrix} C_{16}H_{31}O_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \end{matrix}$>Ba berechnet = 21,17% Ba.

2) 0,0384 gr fettsaur. Baryts ergaben = 0,0134 gr $BaSO_4$
= 20,65% Ba

für $\begin{matrix} C_{16}H_{31}O_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \end{matrix}$>Ba berechnet = 21,17% Ba.

2. Fällung:

0,0293 gr fettsaur. Baryts ergaben = 0,0105 gr $BaSO_4$
= 21,10% Ba

für $\begin{matrix} C_{16}H_{31}O_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \end{matrix}$>Ba berechnet = 21,07% Ba.

Weitere Niederschläge konnten nach der zweiten Fällung nicht erhalten werden; es ist somit die vorherrschende Anwesenheit der Palmitinsäure durch die Molekularbestimmung konstatirt worden.

Der Farbstoff.

Schon im vorigen Abschnitte habe ich erwähnt, dass der Farbstoff im Petroleumäther löslich, einen Teil der Fettsubstanz ausmachte und die Darstellung reiner Fette sehr erschwerte. Durch die scharfe Trennung desselben von den Fettsäuren, gelangte ich bereits zu dem oben beschriebenen Farbkörper, den ich dem durch folgenden Weg erhaltenen einverleiben konnte.

Nach dem Verdunstenlassen des Petroleumäthers und Trocknen des zerkleinerten Samens wurde dieselbe Masse in Soxhletapparaten einer Extraktion mit absolutem Alkohol unterworfen, bis der ablaufende Alkohol farblos war. Nach dem Abdestillieren desselben hinterblieb eine bräunlich-fettige Masse, der auch noch ziemlich viel Fett beigemengt war. Zur zweckmässigen Isolierung desselben wurden zwei Wege eingeschlagen. Zuerst wurde der Rückstand mit wenig absolutem Alkohol in der Kälte behandelt, um den Farbstoff in konzentrierte Lösung zu

bringen und um ihn hauptsächlich von den anhaftenden Fetten und anderen Bestandteilen zu befreien.

Diesem Filtrat wurde das gleiche Volum Wasser zugesetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Der Farbstoff fiel dunkler gefärbt aus, wogegen die Fette bei ihrer Schmelztemperatur in die verdünnte, jetzt farblose alkoholische Lösung gingen, die von dem Rückstande dekantiert und filtriert werden konnte.

Diese schon im ersten Abschnitt erwähnte und teilweise ausgeführte Operation ging jetzt verhältnismässig besser von statten, da der Farbstoff in diesem Falle in bedeutender Quantität vorhanden war, als die Fettsubstanz. Trotzdem musste dieses Verfahren sehr oft wiederholt werden, indem durch verdünnten Alkohol nur sehr wenig Fett gelöst wurde.

Der Rückstand des absoluten Alkoholfiltrates wurde nun zur Wegschaffung des Zuckers etc. zuerst heiss mit Wasser behandelt, filtriert und derselben Operation zur Trennung des Farbstoffes und der Fette unterworfen. Sie verlief ebenfalls sehr langsam, doch konnte nach zweitägiger Arbeit ein einigermassen reiner Farbstoff erhalten werden, der dann mit dem bereits oben dargestellten vereinigt wurde.

Das wässerige Filtrat wurde eingeengt und da ein Teil desselben ein bedeutendes Reduktionsvermögen der Fehling'schen Lösung zeigte, mit Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium zur Bildung der Mycosazonverbindungen versetzt. In reichlicher Menge schieden sich bald die feinen, gelblichen Nadeln ab.

Durch mehrfache Versuche konnte festgestellt werden, dass ihr Schmelzpunkt nahe bei 204° C. lag.

Somit war die Anwesenheit von Dextrose erwiesen und zugleich die Laevulose, da ja beide nur zusammen als Invertzucker vorkommen.

Der Farbstoff war inzwischen über Schwefelsäure getrocknet worden und als zähe dunkelbraune Masse, die am Glasstab hängen blieb, erhalten worden. Trotz zahlzeicher Versuche, gelang es nicht, denselben in krystallinische Form zu bringen. Aceton, Chloroform, schwerer absol. Alkohol lösen denselben auf, hinterlassen aber stets denselben amorphen Rückstand. In Kalilauge und Ammoniak war er ebenfalls löslich, hatte aber jetzt die Fähigkeit, die tief violette Färbung zu geben, verloren. Es trat auf Zusatz von Alkalien in der hellgelb gefärbten Lösung eine dunklere Färbung auf, die aber beim Stehen an der Luft bald verschwand. Auch seine charakteristische Leichtlöslichkeit in absolutem Alkohol hatte er verloren.

Mit den Salzen der Schwermetalle entstehen meist Fällungen.

Bleiacetat erzeugt einen rothbraunen flockigen,
Kupfersulphat einen hellbraunen,
Alaun einen dunkelbraunen Niederschlag.

Leider waren die Mengen des Farbkörpers zu gering, um ausser folgenden Versuchen noch umfassenderen Beobachtungen dienen zu können. Es unterblieb die Beobachtung des Absorptionsspectrums und ebensfalls die Verbrennung, da er nicht absolut fettfrei hergestellt werden konnte.

Beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern war keine Sublimation bemerkbar.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf den Farbstoff.

Ungefähr ein halbes Gramm des Farbkörpers wurde mit verdünnter Schwefelsäure zuerst in der Kälte behandelt. Es fand langsamere Lösung statt, ohne dass eine merkbare Veränderung des Körpers vor sich ging. Erst

beim Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgte lebhaftere Reaktion: Es war eine Spaltung eingetreten, und das Spaltungsprodukt zeigte im Filtrat gegen Fehling'sche Lösung ein starkes Reduktionsvermögen, welches beim weiteren Eindampfen noch bedeutend zunahm.

Eine kleine Menge des Farbkörpers wurde mit Kalihydrat vorsichtig geschmolzen. Die Schmelze wurde in wenig Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure übersättigt, wobei ein deutlicher Geruch nach Fettsäuren wahrzunehmen war, und wieder zur Trockne verdampft. Eine Phenol-Reaktion durch Eisenchlorid konnte jedoch nicht wahrgenommen werden.

Ebensowenig gelang der Versuch, durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure Pikrinsäure zu erhalten.

Einwirkung der Reduktion durch Zinkstaub.

Den Rest des mir zu Gebote stehenden Materiales benutzte ich zu einer Reduktion mittelst Zinkstaub.

Circa 1 gr des Farbkörpers wurde mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub innig gemischt, die Mischung in eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und noch ungefähr 20 gr Zinkstaub vorgelegt. Die Röhre wurde ferner mit einem kleinem Gasometer in Verbindung gebracht. Beim langsamen Erhitzen — zuerst mit einer Flamme — traten reichliche Mengen eines Gases auf, das mit kaum leuchtender Flamme — bei Mischung mit Luft unter schwacher Verpuffung — verbrannte. Es wurde nun solange erhitzt, bis keine Gase mehr auftraten. Das reichliche Auftreten eines Gases, welches die Eigenschaft des Methans besitzt, spricht für das Vorhandensein von Alkylgruppen der Fettreihe.

Die Mineralbestandteile.

Aschenanalyse mit besonderer Prüfung auf Baryt und Borsäure.

Bei der Gesamtasche-Bestimmung wurde in der Weise verfahren, dass eine genau abgewogene, mehrere Stunden bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Menge der Samenkapseln in einer Platinschale sehr langsam über einer kleinen Flamme zur Verkohlung gebracht wurden. Später etwas stärker der Glühhitze ausgesetzt, wurde sehr leicht und schnell eine kohlenfreie Asche erzielt.

2,6838 gr getrocknete Substanz ergaben 0,3045 gr Asche, demnach 11,30 % Gesamtasche.

Zur quantitativen Analyse der Asche wurden grössere Mengen in der eben angedeuteten Weise behandelt und die Bestimmung nach der Methode von Bunsen unter Modifikation des in Salzsäure löslichen Teiles nach dem von Professor Dr. Hilger angewandten Verfahren ausgeführt.

Die gewonnene Asche wurde in Wasser suspendiert, mit Kohlensäure gesättigt, die Masse zur Trockne gebracht, längere Zeit bei 160° erhitzt, um gebildete Bicarbonate wieder zu zerstören. Nach Abzug des in Salzsäure unlöslichen Teiles — Sand, Kohleteilchen, Unreinlichkeiten — wurde sodann in der „Reinasche“ die Menge des in Wasser löslichen und des darin unlöslichen Teiles bestimmt.

Zu einer qualitativen Prüfung auf Barytsalze wurden ca. 3 Gramm Gesamtasche verwendet und dabei folgender Gang eingeschlagen:

Die Gesamtasche wurde zur Abscheidung der Kieselsäure in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung zur Überführung der löslichen Kieselsäure in unlösliche, amorphe auf dem Wasserbade zur Staubtrockne einge-

dampft. Bei dieser Kieselsäure-Abscheidung musste sich bei Gegenwart von Barytsalzen, Baryum bei der Anwesenheit beträchtlicher Mengen Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt mit ausgeschieden haben. Es wurde deshalb der grössere Teil des Rückstandes mit der sechsfachen Menge kohlensauren Natron-Kalis aufgeschlossen. Die Schmelze war aber vollständig im heissem Wasser löslich und ein Nachweis von Schwefelsäure durch Chlorbaryum in dieser Lösung unmöglich. Durch die Abwesenheit der Schwefelsäure war aber zugleich die Abwesenheit des Baryums erwiesen. Trotzdem wurde der etwaige Rückstand auf dem Filter in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft; ein minimaler Rückstand, in absolutem Alkohol unlöslich, zeigte im Spektralapparate eine deutliche Natriumlinie. Es waren Spuren Chlornatriums.

Zur Prüfung auf Borsäure wurde das salzsaure Filtrat der Kieselsäure mit Ammoniak im Überschuss versetzt, wobei bei Anwesenheit von Borsäure ein borsaures Calciumsalz neben phosphorsaurem Calcium, phosphorsaurem Magnesium fallen musste. Der getrocknete Niederschlag wurde nun einer eingehenden Untersuchung auf Borsäure unterworfen und zu diesem Zweck mit Fluorcalcium sorgfältig gemischt. Teile dieses Gemenges wurden auf einem ausgeglühten Platinblech unter jeweiligem Hinzufügen einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure der farblosen Flamme des Bunsen'schen Brenners ausgesetzt. Bei oft wiederholten Versuchen konnte jedoch niemals eine Grünfärbung der Flamme beobachtet werden.

Ein Vorversuch mit einer kleinen Menge borsauren Natriums mit Fluorcalcium und Schwefelsäure hatte sich der intensiven Flammenreaktion des Borfluorids halber als sehr zweckmässig empfohlen.

Fernerhin wurde das Filtrat des Ammoniak-Niederschlages, sowie das Waschwasser desselben zur Trockne verdampft.

Ein Teil dieser Trockensubstanz wurde in der soeben angegebenen Weise auf Borsäure untersucht. — Es war ebenfalls keine Flammenreaktion bemerkbar. — Der grössere Rest derselben wurde mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach einigem Erwärmen wurde der Alkohol angezündet, jedoch konnte auch hierbei keine charakteristisch gefärbte Flamme beobachtet werden.

Eine Anwesenheit von Barytsalzen sowie Borsäuresalzen war also in diesem vorliegenden Maesa picta-Samen nicht zu konstatieren.

Kurze Angabe des bei der quantitativen Analyse eingeschlagenen Ganges.

Analyse des in Wasser löslichen Teiles.

Chlor, Schwefelsäure etc. werden in der gebräuchlichen Weise bestimmt, die Phosphorsäure nach dem von Wagner[1]) mitgeteilten Verfahren und die Summe der Alkalien nach Entfernung der Phosphorsäure mittelst Baryumhydroxyd gleichfalls nach bekannter Methode, indem das Kalium als Platindoppelsalz und das Natrium aus der Differenz bestimmt wird.

Analyse des in Salzsäure löslichen Teiles.

Dieselbe basiert im wesentlichen auf der verschiedenen Löslichkeit der Phosphate in verdünnter Essigsäure.

Das im Wasser unlösliche wird mit Salzsäure digeriert und nach Abscheidung der Kieselsäure aus der salzsauren

---

1) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 21 p. 289.

Lösung dieselbe mit Ammoniak in geringem Überschuss versetzt. Es werden die Phosphate des Calciums, Magnesiums, Eisens gefällt, während im Filtrat die Carbonate des Calciums, Magnesiums vorhanden sind. Die gefällten Phosphate werden nun auf dem Filter mit warmer verdünnter Essigsäure digeriert, welche nur Calcium- und Magnesiumphosphat aufnimmt, während Eisenphosphat ungelöst zurückbleibt. Es zerfällt sonach dieser Teil der Analyse in drei Abteilungen, was aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, der mich beim Anfertigen dieser Arbeit mit Rat und That unterstützte, innigsten Dank auszusprechen!

Übersicht des Ganges der Analyse

und Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche des Maesa picta-Samens.

			Auf Reinasche bezogen:	100 Teile Reinasche ergaben:
1,1758 gr Rohasche in Salzsäure unlöslich 0,0901 gr folglich Reinasche 1,0857 gr	In Wasser löslich: 0,8025 gr gelöst zu 24,7136 gr	Es gaben:		
		6,2148 gr = 0,0420 AgCl = 0,0134 HCl	0,0512 HCl	4,72 HCl
		3,1524 gr = 0,0200 $BaSO_4$ = 0,0060 SO_3	0,0544 SO_3	5,01 SO_3
		8,2140 gr = 0,0223 $Mg_2P_2O_7$ = 0,00773 P_2O_5	0,0441 P_2O_5	4,15 P_2O_5
		7,1324 gr = 0,2472 KCl + NaCl = 0,0127 Na_2O . .	0,0454 Na_2O	4,18 Na_2O
		0,2211 KCl = 0,126 K_2O . .	0,4242 K_2O	39,07 K_2O
			0,1761 CO_2	16,21 CO_2
			0,0145 SiO_2	5,12 SiO_2
	In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich 0,2832	Im Filtrat vom Ammoniak-Niederschlag: 0,0069 CaO	0,0069 CaO	2,81 CaO
		0,0195 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0037 MgO	0,0037 MgO	1,14 MgO
		0,0034 CO_2	0,0034 CO_2	1,10 CO_2
		In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniak-Niederschlages: 0,0059 CaO	0,0059 CaO	2,10 CaO
		0,0480 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0087 MgO	0,0087 MgO	3,09 MgO
		0,0192 P_2O_5	0,0192 P_2O_5	8,11 P_2O_5
		In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniak-Niederschlages: 0,0141 — $FePO_4$ = 0,0069 Fe_2O_3	0,0069 Fe_2O_3	2,46 Fe_2O_3
		0,0072 P_2O_5	0,0072 P_2O_5	2,57 P_2O_5
				100,81